

⑱ 公開特許公報 (A) 昭64-3162

⑯Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	⑰公開 昭和64年(1989)1月6日
C 07 C 143/72		C-7188-4H	
A 01 N 41/06		B-7215-4H	
43/08		Z-7215-4H	
43/10		F-7215-4H	
43/40	101	E-7215-4H	
47/24		F-7215-4H	
C 07 D 207/335		E-7215-4H	
213/42		C-7215-4H	
231/12		B-8519-4H	
307/52		7242-4C	
307/56		6971-4C	
		6529-4C	
		7252-4C	
		7252-4C	※審査請求 未請求 発明の数 1 (全 20 頁)

⑲発明の名称 スルホンアミド化合物

⑳特願 昭62-157610

㉑出願 昭62(1987)6月26日

㉒発明者 加藤 祥三 神奈川県藤沢市遠藤1090

㉓発明者 井神 悟善 神奈川県藤沢市天神町3-17-3

㉔出願人 德山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

最終頁に続く

明細書

換又は非置換のヘテロアリール基を示す。)

で表されるスルホンアミド化合物。

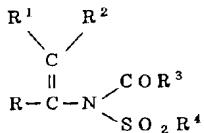
㉕発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、特に殺菌剤として有用な新規なスルホンアミド化合物を提供するものである。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする問題点〕

従来、スルホンアミド化合物については多くのものが合成されている。例えば米国特許2,588,968には下記一般式



(但し、Rは置換又は非置換のアリール基或いは置換又は非置換のヘテロアリール基を示し、R¹、R²は同種又は異種の水素原子或いはアルキル基を示し、R³は置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のフェニル基、置換又は非置換のヘテロアリール基或いはOR⁵で表わされる基を示し、R⁵は置換又は非置換のアルキル基或いは置換又は非置換のフェニル基を示し、R⁴は置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアリール基或いは置



(但し、Xはメチル基、フェニル基を示し、X'は水素原子、アルキル基を示す。)

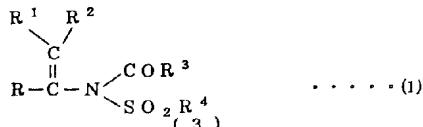
で表されるスルホンアミド化合物およびその製造方法ならびに該スルホンアミド化合物が高分子化合物の合成原料として有用であるこ

とが記載されている。上記一般式(A)で示される化合物は官能基を有するステレン誘導体と見なされ、従って高分子化合物合成原料となり得ることは容易に類推することができるが、その他の用途、例えば医・農薬としての応用等は全く予想され得ないものであり、従って現在に至るまで上記一般式(A)で表わされるスルホニルアミド誘導体の生理活性に関する研究は全くなされていなかつた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、高い抗菌活性を有するスルホンアミド化合物について研究を行つた。その結果、特定の構造を有するスルホンアミド化合物が、大腸菌、水虫菌、ゴマ葉枯病菌等の幅広い菌種に強い抗菌活性を有して優れた殺菌剤となり得ることを確認し、本発明を完成せざるに至つた。

すなわち、本発明は、一般式(1)



は特に制限されないが、原料入手の容易さから、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基及びアルコキシアルキル基等が好適である。上記ハロゲン原子の具体例としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素の各原子が挙げられる。上記アルキル基の具体例を示すと、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、iso-ブロピル基、エチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好適である。また、これらのアルキル基はハロゲン原子等の置換基で一部又は全部の水素が置換されてもよく、その具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、フルオロメチル基、ヨードメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロエチル基、フルオロエチル基、ジクロロエチル基、トリフルオロエチル基、シアノメチル基、ヒドロキシメチル基等が挙げられる。また、上記アルコキシ

(但し、Rは置換又は非置換のアリール基或いは置換又は非置換のヘテロアリール基を示し、R¹、R²は同種又は異種の水素原子或いはアルキル基を示し、R³は置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のフェニル基、置換又は非置換のヘテロアリール基或いはOR⁵で表わされる基を示し、R⁵は置換又は非置換のアルキル基或いは置換又は非置換のフェニル基を示し、R⁴は置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のフェニル基或いは置換又は非置換のヘテロアリール基を示す。)で表されるスルホンアミド化合物並びに該スルホンアミド化合物を有効成分とする殺菌剤である。

本発明において上記一般式(1)中、R及びR⁴で示される非置換又は置換のアリール基は特に限定されずに使用できる。かかる非置換のアリール基の具体例を示すと、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。

また、前記の置換アリール基の置換基の種類

(4)

基も特に制限されないが、その具体例を示すと、メトキシ基、エトキシ基、ヌーブロボキシ基、180-ブロボキシ基、ヌーブトキシ基等が代表的である。更に、上記アルキルチオ基も特に制限されないが、代表的なものを例示すれば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ブロビルチオ基、180-ブロビルチオ基等が挙げられる。又、上記アルキルアミノ基の具体例を示すと、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が挙げられる。さらにまた、上記アルコキシアルキル基も特に制限されない。その具体例を示すと、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロビル基、エトキシメチル基等が挙げられる。R及びR⁴で示される置換アリール基の置換基の数は、原料入手の容易さから1～3であることが好ましい。また置換基の数が複数の場合には、それぞれの置換基は互いに同種又は異種であつてもよい。

前記一般式(1)中、 R 、 R^3 及び R^4 で示さ

(6)

れる非置換又は置換のヘテロアリール基は、特に限定されずに使用できる。該非置換ヘテロアリール基の具体例を示すと、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、キノリル基、ピラゾリル基等が挙げられる。また、上記置換ヘテロアリール基の置換基の種類およびその数は前記した置換アリール基で例示した置換基の種類およびその数が同様に採用される。

前記一般式(1)中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 及び R^5 で示されるアルキル基は、特に制限されず直鎖状又は分枝状のものが用いられる。また、その炭素数も特に制限されないが、原料入手の容易さから 1 ~ 6 であることが好適である。該アルキル基の具体例を示すと、メチル基、エチル基、カーブロビル基、iso-ブロビル基、カーブチル基、カーヘキシル基等が挙げられる。また、 R^3 , R^4 及び R^5 で示される置換のアルキル基としては、前記した非置換

(7)

アリル基、フェニルメチル基、フリルメチル基、チエニルメチル基等が挙げられるが、前記フェニルメチル基、フリルメチル基、チエニルメチル基等、アリール又はヘテロアリール基で置換されたアルキル基の場合、該アリール又はヘテロアリール基には置換基があつてもよく、前記 R 及び R^4 で示される置換アリール基の置換基の条件がそのまま適用できる。又、 R^3 及び R^5 で示される置換フェニル基の置換基にも前記 R 及び R^4 で示される置換アリールの条件がそのまま適用できる。

本発明の前記一般式(1)中で示されるスルホンアミド化合物は、次の手段によってその構造を確認することができる。

(f) 赤外吸収スペクトル (IR) を測定することにより、 $1750 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ にアミド基のカルボニル結合に基づく吸収、 $1650 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ピニル基の二重結合に基づく吸収、 $1370 \sim 1320 \text{ cm}^{-1}$ 及び $1180 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ にスルホンア

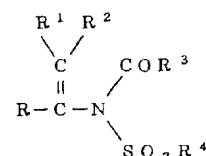
(9)

のアルキル基中の水素の全部或いは一部がハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、シアノ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基又はヘテロアリール基等で置換されたものが好適である。このような置換アルキル基の具体例を示すと、クロロメチル基、プロモメチル基、フルオロメチル基、ヨードメチル基、ジクロロメチル基、クロロジフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロエチル基、プロモエチル基、フルオロエチル基、ジクロロエチル基、ジプロモエチル基、ジフルオロエチル基、トリクロロエチル基、トリフルオロエチル基、バーフルオロエチル基、バーフルオロフチル基、バーフルオロヘキシル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシプロビル基、アリルオキシエチル基、メチルチオエチル基、エチルチオエチル基、シアノメチル基、シアノエチル基、

(8)

ミド基のスルホニル結合に基づく吸収等を観察することができる。代表例として、N-メトキシカルボニル-N-(2,2-ジメチル-1-フェニル)エテニルトリフルオロメタンスルホンアミドについての IR スペクトルを第 1 図に示した。

(g) 質量スペクトル (MS) を測定し、観察される各ピーク（一般にはイオンの質量 m をイオンの荷電数 n で除した m/n で表わされる数）に相当する組成式を求めることにより、測定に供した化合物の分子量ならびに該分子内に於ける各原子団の結合様式を知ることができる。即ち、測定に供した試料を一般式

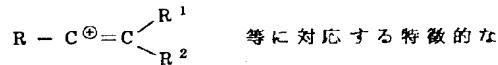


で表わした場合、一般に分子イオンピーク

(10)

(以下 M^{\oplus} と略記する) が観察されるため、測定に供した化合物の分子量を決定することができる。

さらに M^{\oplus} (又は $M^{\oplus} + 1$) に加え、 $M^{\oplus}-R^4$, $M^{\oplus}-SO_2R^4$, $M^{\oplus}-COR^3$.



ピークが観察され、該分子の結合様式を知ることができる。

(イ) 1H -核磁気共鳴スペクトル (1H -NMR) を測定することにより、前記一般式で表される本発明の化合物中に存在する水素原子の結合様式を知ることができます。該化合物の 1H -NMR (δ ppm: テトラメチルシラン基準、重クロロホルム溶媒) の代表例として N-メトキシカルボニル-N-(2,2-ジメチル-1-フェニル)エチニルトリフルオロメタンスルホンアミドについての 1H -NMR 図を第 2 図に示す。その解析結果を示すと、次の通りである。

(11)

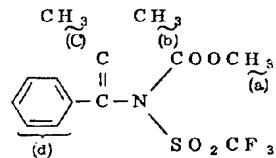
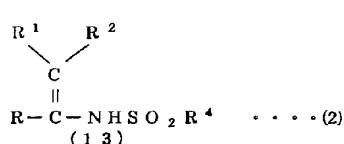
ことができる。

本発明のスルホンアミド化合物は前記一般式中の R, R¹~R⁴ の種類によってその性状が異なるが、一般に常温常圧に於いては、無色、淡黄色、淡褐色の固体又は液体であり、ある一定温度以上になると分解する傾向にある。

本発明の化合物は、ベンゼン、エーテル、アセトン、アルコール、クロロホルム、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の一般有機溶媒に可溶であるが、水にはほとんど溶けない。

本発明の前記一般式(I)で示されるスルホンアミド化合物の製造方法は特に限定されるものではなく、どのような製造方法でもよい。特に好適な製造方法を示すと次のとおりである。

一般式



即ち、1.78 ppm 及び 1.92 ppm にそれぞれ 3 個分のプロトンに相当する单一線が認められ、メチル基(b)及び(c)によるものと帰属できる。3.90 ppm に 3 個分のプロトンに相当する单一線が認められ、(a)のメチル基によるものと帰属できる。7.23 ppm に 5 個分のプロトンに相当する单一線が認められ、ベンゼン環(d)に置換したプロトンによるものと帰属できる。

(ロ) 元素分析によって、炭素、水素、窒素、硫黄 (及びハロゲンを含む場合にはハロゲン) の各重量%を求める、さらに認知された各元素の重量%の和を 100 から減じることにより、酸素の重量%を算出することができ、從つて該化合物の組成式を決定する

(12)

(但し、R, R¹, R² 及び R⁴ は前記一般式(I)と同じ。)

で表されるスルホンアミドと、一般式



(但し、R³ は前記一般式(I)と同じであり、Z はハロゲン原子又は OCOR³ を示す。)

で表される酸ハライド又は酸無水物とを反応させることによって、前記一般式(I)で表されるスルホンアミド化合物を得ることができます。

該反応においては、スルホンアミド化合物と酸ハライド又は酸無水物との仕込みモル比は必要に応じて適宜決定すればよいが、通常等モルもしくは酸ハライドを少し過剰に用いるのが一般的である。

また反応には一般に有機溶媒を用いるのが好ましく、ベンゼン、アセトン、塩化メチレン、クロロホルム、N, N-ジメチルホルムアミド等が好適に使用される他、水中においても反応させることができる。又、反応においては、ハロゲン化水素又はカルボン酸が副

(14)

生するので、通常は反応系内にこれらの捕捉剤を共存させることができが好ましい。捕捉剤は特に限定されず公知のものを使用することができますが、一般に好適に使用される捕捉剤として、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のトリアルキルアミン；ビリジン；ジアザビシクロオクタン；ナトリウムアルコラート；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

又、該反応においては、一般式(2)で表されるスルホンアミドの反応性を高めるため、アルカリ金属塩に変換して反応させる方法も好適に用いられる。一般に好適に用いられるアルカリ金属化試剤としては、水素化ナトリウム、水素化リチウム、金属ナトリウム、ナトリウムアミド、リチウムアミド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

該反応における原料の添加順序は特に限定されないが、一般に溶媒に前記一般式(2)で示されるスルホンアミドを溶解して反応器に仕

(15)

有機溶媒を留去し、目的物を得る。精製手段は必要に応じて実施すれば良いが、再結晶、クロマトグラフィー、真空蒸留等が好適に使用することができる。

本発明の前記一般式(1)で示されるスルホンアミド化合物は、ゴマ葉枯病菌や萎ちよう病菌等の植物病原菌、枯草菌、木虫菌、大腸菌等の菌類に対して強い抗菌活性を有しているため、殺菌剤として有用である。これらの特性は公知のスルホンアミド化合物では認められていなかつたものである。

本発明の化合物は、例えば担子菌類、そら菌類、子のう菌類、不完全菌類及び細菌類等に属する多種病原菌に対して広範囲に適用することができる。

本発明の前記一般式(1)で示されるスルホンアミド化合物の使用態様は、特に限定されず公知の除草剤の使用態様をそのまま利用できる。例えば、不活性固体担体、液体担体、乳化分散剤等を用いて、粒剤、粉剤、乳剤、水

(17)

込み、溶媒に溶解した前記一般式(3)で示される酸ハライド又は酸無水物を攪拌下に添加するのがよい。勿論、連続的に反応系に原料を添加し、生成した反応物を連続的に該反応系から取出すこともできる。反応温度は広い範囲から選択でき、一般には-20℃～150℃、好ましくは0℃～100℃の範囲で選べば十分である。反応時間は原料の種類によつても違うが、通常5分～10日間、好ましくは1～50時間の範囲から選べば十分である。また、反応中においては、攪拌を行うのが好ましい。

反応系から目的生成物、すなわち、前記一般式(1)で示されるスルホンアミド化合物を単離生成する方法は、特に限定されず公知の方法を採用できる。例えば、反応液から過剰の反応試薬及び生成した塩を除去した後、残渣をベンゼン、トルエン、クロロホルム等の有機溶媒で抽出する。該有機層については、芒硝、塩化カルシウム等の乾燥剤で乾燥した後

(16)

和剤、錠剤、エアゾール、くん煙剤等任意の剤形にして使用することができる。勿論、製剤上の補助剤例えは、崩壊剤、希釈剤、界面活性剤などを適宜配合することもできる。

[実施例]

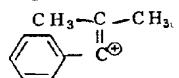
本発明をさらに具体的に説明するため、以下、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

N-(2,2-ジメチル-1-フェニル)エテニルトリフルオロメタンスルホンアミド(0.7g)のアセトン溶液(1ml)に炭酸ナトリウム(0.13g)を加え、クロル酢酸メチル(0.29g)を滴下した。そのまま一晩、室温で攪拌した後、沈澱物を滤過した。濾液を濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマト(ベンゼン)により精製すると無色粘稠液体が0.27g得られた。このもののIRを測定した結果は第1図に示す通りである。

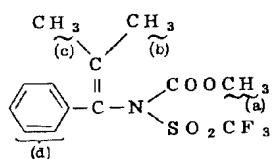
その元素分析値は、C 46.32%，H 4.27%

%, N 4.14 % であつて、組成式 $C_{13}H_{14}F_3NO_4S$ に対する計算値である C 4.629 %, H 4.18 %, N 4.15 % に良く一致した。また MS を測定したところ、 $m/e 338$ に $M^{+}+1$ に対応するピーク、 $m/e 277$ に $M^{+}-COOCH_3$ に対応するピーク、 $m/e 204$ に $M^{+}-SO_2CF_3$ に対応するピーク、 $m/e 129$ に



に対応する各ピークを示

した。また、 ^1H-NMR (δ : ppm; テトラメチルシラン基準、重クロロホルム溶媒) を測定した結果を第 2 図に示した。その解析結果は次の通りであった。



1.78 ppm 及び 1.92 ppm にそれぞれプロトン 3 個分の単一線を示し、(b) 及び (c) のメチルプロトンに相当した。3.90 ppm にプロトン 3 個分

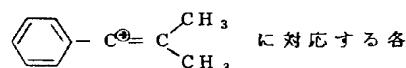
(19)

0.87 g 得られた。

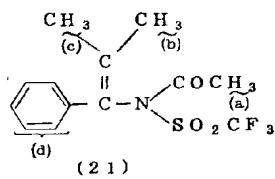
このものの IR を測定した結果は第 3 図に示す通りである。その元素分析値は、C 48.38 %, H 4.34 %, N 4.14 % であつて、組成式 $C_{13}H_{14}F_3NO_4S$ に対する計算値である。C 48.59 %, H 4.39 %, N 4.36 % に良く一致した。

また MS を測定したところ、 $m/e 322$ に $M^{+}+1$ に対応するピーク、 $m/e 279$ に $M^{+}-COOCH_3$ に対応するピーク、 $m/e 188$ に $M^{+}-SO_2CF_3$ に対応するピーク、 m/e

1.31



に対応する各ピークを示した。また、 ^1H-NMR (δ : ppm; テトラメチルシラン基準、重クロロホルム溶媒) を測定した結果を第 4 図に示した。その解析結果は次の通りであった。



(21)

の単一線を示し、(a) のメチルプロトンに相当した。7.23 ppm にプロトン 5 個分の単一線を示し、(d) のベンゼン環のプロトンに相当した。

上記の結果から、単離生成物が、N-カルボメトキシ-N-(2,2-ジメチル-1-フェニル)エテニルトリフルオロメタンスルホンアミドであることが明らかとなつた。收率は 3.18 % であった。

実施例 2

(2,2-ジメチル-1-フェニル)エテニルトリフルオロメタンスルホンアミド (1.05 g) のクロロホルム溶液 (10 ml) に 1,4-ジアザビシクロ [2,2,2] オクタン (0.64 g) を加え、アセチルクロライド (0.45 g) のクロロホルム溶液 (5 ml) を滴下した。一晩、室温で攪拌後、反応液を冷水中に注加し、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、クロロホルムを留去し、残渣をシリカゲルクロマト(ベンゼン)により精製すると、淡褐色液体が

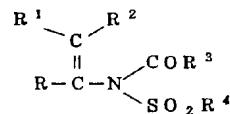
(20)

1.87 ppm 及び 1.93 ppm にそれぞれプロトン 3 個分の単一線を示し、(b) 及び (c) のメチルプロトンに相当した。2.35 ppm にプロトン 3 個分の単一線を示し、(a) のメチルプロトンに相当した。7.19 ppm にプロトン 5 個分の単一線を示し、(d) のベンゼン環のプロトンに相当した。

上記の結果から、単離生成物が、N-アセチル-N-(2,2-ジメチル-1-フェニル)エテニルトリフルオロメタンスルホンアミドであることが明らかとなつた。收率は 7.19 % であった。

実施例 3

実施例 1 及び実施例 2 等と同様な方法により種々の下記一般式で示される化合物



を合成した。合成した化合物の收率、元素分析値を第 1 a 表および第 1 b 表に示した (R¹

(22)

=OR⁵の場合が表1-b)。

なお、第1-a表および第1-b表に於ける略記はそれぞれ次に示す通りである。

E t ; エチル基, n-P r ; ノルマルプロピル基, iso-P r ; イソプロピル基, n-B u ; ノルマルブチル基。

(23)

表 1 a



R^1	R^2	R	R^1	R^2	R^3	R^4	吸率 (%)	组成式	元素分析值(%)
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{COR}^3 \end{array}$ $\text{SO}_2\text{R}'_4$									
1			H	H	CH_3	CF_3	8.5.3	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}$	C 45.01 H 3.42 N 4.82
2			CH_3	H	CH_3	CF_3	8.2.6	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{C}\ell\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}$	C 42.16 H 3.23 N 4.10
3			H	H	$\text{CH}_2\text{C}\ell$	CF_3	6.5.2	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{C}\ell\text{F}_3\text{NO}_4\text{S}$	C 40.29 H 3.10 N 4.01
4			CH_3		$\text{CH}_2\text{C}\ell$	CF_3	5.6.3	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{C}\ell\text{F}_4\text{NO}_3\text{S}$	C 41.59 H 3.11 N 3.64
5			E+	H	CH_2Br	CF_3	6.1.9	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrF}_3\text{NO}_3\text{S}$	C 41.94 H 3.96 N 3.23
6			CH_3		CH_2CN	CF_3	2.3.4	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{C}\ell_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	C 42.07 H 4.00 N 3.27
7			n-Bu	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	CF_3	5.6.7	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$	C 46.67 H 4.85 N 6.37

(24)

第 1 表

<i>N</i>	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	取率 (%)	組成式	元素分析値(%) (上段; 実測値, 下段; 計算値)
8		CH ₃	CH ₃	CH ₂ SCH ₃	CH ₂ CN	4 5.8	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₃ S ₂	C 53.49 H 6.08 N 11.00 C 53.52 H 6.08 N 11.01
9		CH ₃	CH ₃	-	CH ₃	8 5.4	C ₁₈ H ₁₇ BrC ₆ NO ₃ S	C 48.69 H 3.76 N 3.320 C 48.83 H 3.87 N 3.16
10		CH ₃	H	-	CH ₃	5 7.3	C ₁₇ H ₁₅ C ₆ NO ₃ S	C 53.13 H 3.92 N 3.54 C 53.14 H 3.93 N 3.64
11		Et	H	-	CH ₂ C ₆	6 1.5	C ₂₀ H ₂₀ C ₆ NO ₄ S	C 50.43 H 4.24 N 2.93 C 50.38 H 4.23 N 2.94
12		CH ₃	CH ₃	O ₂ N	CH ₂ C ₆	3 8.2	C ₂₀ H ₂₁ C ₆ N ₂ O ₆ S	C 52.98 H 4.65 N 6.18 C 53.04 H 4.67 N 6.19
13		H	H	-	CF ₃	2 9.5	C ₁₅ H ₉ F ₃ N ₂ O ₄ S	C 48.56 H 2.37 N 7.54 C 48.65 H 2.45 N 7.57
14		CH ₃	CH ₃	-	CC ₆	4 6.3	C ₁₆ H ₁₃ C ₆ NO ₃ S ₂	C 40.72 H 2.84 N 3.02 C 40.61 H 2.77 N 2.96
15		Et	H	-	CF ₂ (CF ₃) ₂ CF ₃	4 5.9	C ₂₄ H ₂₁ F ₉ N ₂ O ₅ S	C 46.27 H 3.29 N 4.43 C 46.46 H 3.41 N 4.51
16		CH ₃	CH ₃	-	CF ₂ (CF ₃) ₄ CF ₃	3 7.6	C ₂₅ H ₂₀ F ₁₃ NO ₃ S ₂	C 43.21 H 2.88 N 1.96 C 43.30 H 2.91 N 2.02
17		H	H	CH ₃	-	6 1.1	C ₂₀ H ₂₃ FN ₂ O ₃ S	C 61.46 H 5.90 N 7.13 C 61.52 H 5.94 N 7.17
18		H	H	-	Br	6 8.5	C ₂₂ H ₁₇ BrC ₆ NO ₃ S	C 53.82 H 3.46 N 2.80 C 53.84 H 3.49 N 2.85

(25)

第 1 a 表

No.	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	吸率 (%)	組成式		元素分析值 (%)	
							(上段; 實測值, 下段; 計算值)			
19		CH ₃	CH ₃	CH ₂ F	CH ₃ 	43.8	C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ S	C 63.14 C 63.14	H 5.58 H 5.58	N 4.01 N 3.88
20		CH ₃	CH ₃			24.6	C ₂₄ H ₂₂ BrC ₂ NO ₃ S ₂	C 48.89 C 49.08	H 3.56 H 3.78	N 2.17 N 2.38
21		CH ₃	H			39.2	C ₂₁ H ₂₂ C ₂ N ₃ O ₄ S	C 56.21 C 56.31	H 4.87 H 4.95	N 9.12 N 9.38
22		CH ₃	E ^t			75.1	C ₁₈ H ₂₁ NO ₄ S	C 62.17 C 62.23	H 6.03 H 6.09	N 4.05 N 4.03
23		H	H	n-Bu		57.3	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃ S ₂	C 58.42 C 58.43	H 5.48 H 5.48	N 3.99 N 4.01
24		E ^t	H			19.5	C ₂₁ H ₁₉ BrFNO ₄ S ₂	C 49.18 C 49.22	H 3.72 H 3.74	N 2.74 N 2.73
25		H	H	CH ₃	CF ₃	8.05	C ₉ H ₈ F ₃ NO ₄ S	C 38.16 C 38.17	H 2.86 H 2.85	N 4.97 N 4.95
26		CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ⁶	CF ₃	41.3	C ₁₁ H ₁₀ C ₂ NO ₄ S	C 34.58 C 34.75	H 2.61 H 2.65	N 3.64 N 3.68
27		CH ₃	CH ₃	Br	CH ₂ C ⁶	21.6	C ₁₄ H ₁₂ BrC ₂ NO ₇ S	C 36.04 C 35.96	H 2.66 H 2.59	N 6.00 N 5.99
28		CH ₃	H	CF ₃		18.5	C ₁₈ H ₁₇ CF ₃ NO ₄ S	C 49.48 C 49.60	H 3.92 H 3.93	N 3.09 N 3.21
29		CH ₃	H	CH ₃	CF ₃	75.2	C ₁₀ H ₁₀ F ₃ NO ₃ S ₂	C 38.21 C 38.34	H 3.13 H 3.22	N 4.38 N 4.47

(26)

第 1 表

N	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	吸率 (%)	組成式	元素分析值 (%)	
								(上段; 實測值, 下段; 計算值)	
30	C ℓ CH ₂ -S	CH ₃	H	CH ₃ O-S	CF ₃	15.4	C ₁₅ H ₁₃ C ℓ F ₃ NO ₄ S ₃	C 39.05	H 27.8 N 29.6
31	Br-S	CH ₃	CH ₃	Br-OCH ₃	CH ₂ Br	6.3.4	C ₁₇ H ₁₆ Br ₃ NO ₄ S ₂	C 39.17	H 28.5 N 30.5
32	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CHC ℓ ₂	O ₂ N-C ℓ	19.5	C ₁₇ H ₁₆ C ℓ ₂ N ₂ O ₆ S ₂	C 34.16	H 27.5 N 24.2
33		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CF ₃	7.6.2	C ₁₇ H ₁₆ F ₃ NO ₃ S	C 33.91	H 26.8 N 23.3
34		CH ₃	H	CF ₃	C ℓ	24.5	C ₂₀ H ₁₃ C ℓ F ₃ NO ₃ S	C 42.53	H 33.4 N 5.8.1
35		CH ₃	CH ₃	Br	CF ₃	5.7.3	C ₁₇ H ₁₄ BrF ₃ N ₂ O ₃ S	C 55.02	H 43.5 N 37.4
36	C ℓ -N	H	H	CH ₂ C ℓ	NO ₂	3.8.4	C ₁₅ H ₁₁ C ℓ ₂ N ₃ O ₅ S	C 54.98	H 43.4 N 37.7
37		CH ₃	CH ₃	CH ₂ Br	CF ₃	4.2.1	C ₁₅ H ₁₃ BrF ₃ NO ₄ S	C 54.57	H 29.7 N 31.9
38		CH ₃	CH ₃	Br	CF ₃	2.1.6	C ₁₈ H ₁₃ C ℓ F ₃ NO ₄ S ₂	C 43.26	H 26.6 N 10.0.8
39		CH ₃	CH ₃	Br-OCH ₃	CF ₃	6.7.5	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ N ₃ O ₄ S	C 46.61	H 28.2 N 3.0.2
40		CH ₃	CH ₃	CHC ℓ ₂	CF ₃	5.0.9	C ₁₂ H ₁₃ C ℓ ₂ F ₃ N ₂ O ₃ S	C 49.13	H 44.6 N 9.9.8
								C 48.92	H 43.5 N 10.0.7
								C 36.56	H 32.7 N 7.1.1
								C 36.66	H 33.3 N 7.1.2

(27)

第 1 b 表

K	R	R ¹	R ²	R ⁵	R ⁴	吸率 (%)	組成式	元素分析值(%)		
								(上段; 實測值, 下段; 計算值)		
$ \begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{COOR}^5 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \text{O}_2 \text{R}^4 \end{array} $										
41		CH ₃	Et	CF ₃	6.3.7	C ₁₄ H ₁₆ F ₃ NO ₄ S	C 47.69	H 4.48	N 3.93	
42		CH ₃	1- <i>iso</i> -Pr	CF ₃	4.4.6	C ₁₅ H ₁₈ F ₃ NO ₄ S	C 47.86	H 4.59	N 3.99	
43		CH ₃	Et CH ₂ CH Bu-n	CF ₃	7.1.5	C ₂₀ H ₂₈ F ₃ NO ₄ S	C 49.17	H 5.10	N 3.84	
44		CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CF ₃	5.2.2	C ₁₅ H ₁₈ F ₃ NO ₅ S	C 47.16	H 4.71	N 3.62	
45		CH ₃	CH ₂ CCF ₃	CF ₃	3.7.8	C ₁₉ H ₁₈ F ₃ NO ₄ S	C 47.24	H 4.76	N 3.67	
46		H	CH ₂ CCF ₃	CF ₃	1.6.3	C ₁₂ H ₈ Cl ₄ F ₃ NO ₄ S	C 55.15	H 4.34	N 3.40	
47		CH ₃	H	Et	CF ₃	6.9.4	C ₁₅ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄ S	C 45.20	H 4.39	N 3.39
48		CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CF ₃	7.8.6	C ₁₄ H ₁₅ F ₄ NO ₅ S	C 43.73	H 4.02	N 3.61
							C 43.64	H 3.92	N 3.63	

(28)

第 1 表

No.	R	R ¹	R ²	R ⁵	R ⁴	吸率 (%)	組成式	元素分析值(%)	
								(上段; 實測值, 下段; 計算值)	
49	CF ₃ -C ₆ H ₄ -	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ C ₆ F	4.0.1	C _{1.4} H _{1.3} C ₆ F ₃ NO ₄ S	C 4.3.7.3	H 3.3.8 N 3.6.0
50	C ₆ H ₄ -C ₆ F ₃ -	CH ₃	H	CH ₂ SCH ₂	CHC ₆ F ₂	5.6.2	C _{1.3} H _{1.2} C ₆ F ₄ NO ₄ S ₂	C 3.4.4.7	H 2.6.4 N 2.9.8
51	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ C ₆ F	CH ₂ F	2.4.8	C _{1.6} H _{2.1} C ₆ FNO ₆ S	C 3.4.5.3	H 2.6.7 N 3.1.0
52	CH ₂ =CHCH ₂ -C ₆ H ₄ -	CH ₃	CH ₃	—	CC ₆ F ₃	3.1.1	C _{2.1} H _{2.0} C ₆ F ₃ NO ₄ S	C 4.7.1.1	H 5.2.5 N 3.4.1
53	CH ₃ OCH ₂ -C ₆ H ₄ -	n-Pr	H	—	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	3.3.7	C _{2.3} H _{2.8} C ₆ FNO ₆ S	C 4.6.8.9	H 5.1.6 N 3.4.2
54	O ₂ N-C ₆ H ₄ -	Et	H	—	CH ₂ SOCH ₂	4.1.4	C _{2.0} H _{2.1} N ₂ O ₆ S ₂	C 5.7.3.2	H 5.8.6 N 2.9.1
55	Et ₂ -C ₆ H ₄ -	H	H	CH ₂ -C ₆ H ₄ -C ₆ F	—	4.3.4	C _{2.4} H _{2.1} C ₆ FNO ₄ S ₂	C 5.3.4.6	H 4.7.3 N 6.1.6
56	Br-C ₆ H ₄ -	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CN	—	1.6.5	C _{2.0} H _{1.9} BrN ₂ O ₅ S	C 5.6.9.7	H 4.1.8 N 2.7.7
57	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	H	H	CH ₃	—C ₆ F	—	C _{1.8} H _{1.7} C ₆ FNO ₆ S	C 5.7.1.2	H 4.2.6 N 2.7.1
58	Et ₂ -N-C ₆ H ₄ -	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	—C ₆ F	8.4.2	C _{2.3} H _{2.9} N ₂ O ₇ S	C 5.0.0.2	H 3.9.5 N 5.7.8
59	Et ₂ -C ₆ H ₄ -	Et	H	CH ₂ CH=CH ₂	—C ₆ F	2.0.0	C _{2.2} H _{2.4} FNO ₄ S ₂	C 5.6.1.1	H 4.0.0 N 5.8.4

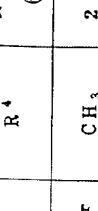
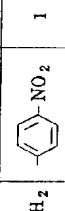
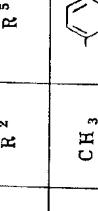
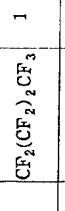
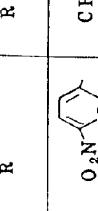
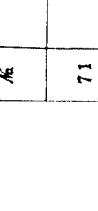
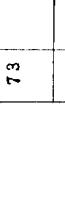
(29)

第 1 部 表

K	R	R ¹	R ²	R ⁵	R ⁴	取率 (%)	組成式	元素分析值 (%)	
								(上段; 实测值, 下段; 计算值)	
60	Br-	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CC ℓ_3		23.4	C ₁₉ H ₁₆ BrC ℓ_4 NO ₄ S	C 39.53	H 26.7 N 23.6
61		CH ₃	CH ₃	CH ₂		49.1	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	C 39.61	H 28.0 N 24.3
62		CH ₃	CH ₃	CH ₂		38.5	C ₂₂ H ₂₀ BrNO ₄ S ₂	C 67.14	H 5.04 N 6.13
63		n-Bu	H	C ℓ -		40.3	C ₂₈ H ₂₉ C ℓ_2 NO ₄ S	C 521.6	H 3.95 N 27.9
64	C ℓ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃		45.6	C ₂₂ H ₂₀ C ℓ NO ₄ S ₂	C 57.15	H 4.31 N 3.00
65	C ℓ CH ₂	H	H	Et	CF ₃	80.4	C ₁₁ H ₁₁ C ℓ F _{3NO₅S}	C 57.20	H 4.36 N 3.03
66	O ₂ N	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂	CF ₃	35.2	C ₁₄ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₈ S	C 36.47	H 3.04 N 3.85
67		CH ₃	CH ₃		CH ₂ C ℓ	36.8	C ₁₈ H ₂₀ C ℓ NO ₆ S	C 36.53	H 3.07 N 3.87
68	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OEt		79.2	C ₁₈ H ₂₂ C ℓ NO ₆ S ₂	C 39.25	H 3.53 N 6.53
69	Et	H	H	CH ₂ CC ℓ_3	CF ₃	21.5	C ₁₂ H ₁₁ C ℓ_3 F _{3NO₄S₂}	C 31.09	H 2.28 N 2.86
70	CH ₃ S	n-Bu	H	CH ₂	CF ₃	34.2	C ₂₁ H ₂₄ F ₃ NO ₅ S ₃	C 48.17	H 4.60 N 27.9
								C 48.17	H 4.62 N 26.8

(30)

第 1 b 表

<i>K</i>	R	R ¹	R ²	R ⁵	R ⁴	UV 率 (%)	組成式	元素分析值 (%) (上段; 實測值, 下段; 計算值)
71	O ₂ N— 	CH ₃			CH ₃	2.5.6	C _{1.6} H _{1.5} BrN ₂ O ₆ S ₂	C 4.0.2.6 H 3.1.1 N 5.6.2
72	CH ₃ OCH ₂ — 	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂		1.8.4	C _{2.0} H _{2.2} N ₂ O ₇ S ₂	C 4.0.4.3 H 3.1.8 N 5.8.9
73	F ₃ C— 	CH ₃	H	CH ₂ C ℓ	CF ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	1.9.6	C _{1.4} H ₈ C ℓ F _{1.2} NO ₅ S	C 2.9.7.1 H 1.4.3 N 2.5.4
74		H	H			2.3.6	C _{2.1} H ₉ NO ₅ S ₃	C 2.9.7.2 H 1.4.3 N 2.4.8
75	C ℓ — 	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CC ℓ ₃		4.9.1	C _{1.8} H _{1.7} C ℓ ₄ NO ₄ S ₂	C 5.4.5.8 H 4.1.2 N 2.9.5
76		CH ₃	CH ₃	Et	CF ₃	7.8.4	C _{1.3} H _{1.7} F ₃ N ₂ O ₄ S	C 5.4.6.5 H 4.1.5 N 3.0.3
77	C ℓ —	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CF ₃	5.7.2	C _{1.2} H _{1.2} C ℓ F ₃ N ₂ O ₄ S	C 4.1.7.6 H 3.2.4 N 2.5.9
78		CH ₃	CH ₃	t- ₈ o-Pr	CF ₃	6.9.2	C _{1.9} H _{2.0} F ₃ NO ₄ S	C 4.1.8.0 H 3.3.1 N 2.7.1
79		CH ₃	CH ₃		CF ₃	4.2.5	C _{2.2} H _{2.0} F ₃ NO ₅ S	C 4.3.9.2 H 4.7.7 N 7.9.0
80		CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CF ₃	7.6.3	C _{1.7} H _{1.8} F ₃ NO ₅ S ₂	C 4.4.0.7 H 4.8.4 N 7.9.1
								C 3.8.6.7 H 3.2.4 N 7.5.2
								C 5.5.0.3 H 4.9.2 N 3.3.5
								C 5.4.9.3 H 4.8.5 N 3.3.7
								C 5.6.2.9 H 4.2.5 N 2.9.7
								C 5.6.5.3 H 4.3.1 N 3.0.0
								C 4.6.7.1 H 4.1.5 N 3.1.6
								C 4.6.6.8 H 4.1.5 N 3.2.0

(31)

用途例 4

1.5% 寒天を含む栄養培地を 121°C で 15 分加熱滅菌した後、50°C まで冷却し、これにあらかじめ生育させておいた菌体または胞子を無菌水に懸濁したものを入れて良く混合し、シナーレに注入して平板に固化させた。

実施例 1、実施例 2 及び実施例 3 で合成した化合物を 1.5% 含有しているメタノール溶液に、直径 8 mm の円型ロ紙を浸し、ロ紙上で余剰分を除き、固化した寒天培地上に置いた。約 30°C で 24 ~ 48 時間培養後、阻止円の直径を測定した。

対照の細菌、かびとして、エツシエリツチア・コリ B (*Escherichia coli* B : EC)、バチラス・サブチリス (*Bacillus su-btilis* : BS)、アスペルギルス・ニゲル (*Aspergillus niger* : AN)、コクリオボラス・ミヤベアナス (*Cochliobolus miyabeanus* : CM)、トリコフィトン・ルブラン (*Trichophyton rubrum* : TR)、フ

(32)

サリウム・オキシスポラム (*Fusarium oxysporum* : FO) を用いて行った。抗菌試験の結果を第 2 表に示した。なお、第 2 表の供試薬は全て略号で記載し、効果のないもの又は無試験のものについては - で示した。

(33)

第 2 表

化 合 物 No.	阻 止 圆 の 直 径 (mm)					
	E C	B S	A N	C M	T R	F O
実施例 1 の化合物	—	1 0	1 2	—	1 2	—
実施例 2 の化合物	1 0	—	1 0	—	1 1	1 0
実施例 3 の化合物 No. 1	—	—	—	1 0	1 1	—
2	1 0	1 3	1 4	—	1 8	1 0
3	—	1 1	—	1 1	—	—
4	—	—	—	1 0	1 0	—
5	—	1 0	1 2	—	—	1 1
6	—	1 4	1 1	1 1	1 5	1 0
7	1 1	—	—	—	1 3	—
8	1 0	1 2	—	1 1	1 4	1 0
9	1 0	—	—	1 2	—	—
10	—	—	1 1	—	—	1 1
11	—	1 0	1 1	—	1 2	—
12	—	—	—	1 2	1 1	—
13	1 1	1 2	—	—	—	1 0
14	—	1 1	1 3	1 1	—	—
15	—	—	1 1	—	1 0	—
16	—	—	—	1 2	1 2	—
17	1 0	1 5	—	1 4	1 4	—
18	—	—	1 2	—	—	1 1
19	—	—	1 1	1 0	1 0	—
20	—	1 0	1 0	1 1	—	1 0
21	1 0	1 5	1 1	1 3	2 0	1 0
22	—	—	1 0	—	1 2	—
23	—	—	—	1 0	—	—
24	1 1	1 0	—	—	1 3	—
25	—	1 1	1 0	—	1 0	—
26	1 2	1 1	—	—	1 5	1 1
27	1 0	—	1 3	1 2	1 6	1 0
28	—	—	—	1 1	—	—
29	—	1 0	—	—	1 2	—
30	1 1	—	1 2	1 2	1 1	—
31	—	1 4	1 0	—	1 4	—
32	—	1 2	1 1	1 1	—	1 1
33	—	—	—	1 1	—	—
34	—	1 1	—	—	1 0	—
35	1 0	—	—	1 2	1 2	—
36	1 1	1 6	1 3	—	1 5	1 1
37	1 1	—	1 4	1 1	1 5	1 0
38	—	—	1 2	1 0	1 3	—
39	—	1 3	—	1 2	1 3	—
40	1 0	—	1 1	—	1 1	—

(34)

第 2 表

化 合 物 No.	阻 止 円 の 直 径 (mm)					
	E C	B S	A N	C M	T R	F O
実施例 3 の化合物 No. 4 1	—	—	—	1 0	—	—
4 2	—	1 2	—	—	—	—
4 3	—	—	1 3	1 1	1 1	—
4 4	1 1	—	—	—	—	1 0
4 5	—	—	1 0	1 2	—	—
4 6	1 1	1 6	1 2	1 0	2 1	1 1
4 7	1 0	—	1 4	1 1	1 6	—
4 8	—	1 5	—	1 4	1 4	1 0
4 9	—	1 1	1 3	—	1 1	—
5 0	—	1 2	1 0	1 0	1 2	—
5 1	—	—	—	—	—	1 1
5 2	1 1	—	—	—	1 1	—
5 3	—	1 3	1 1	—	—	—
5 4	—	1 2	—	1 3	1 1	—
5 5	1 0	—	—	1 1	1 3	—
5 6	1 0	—	1 3	—	1 4	1 0
5 7	—	—	—	—	1 2	—
5 8	1 1	1 4	—	1 0	1 5	1 1
5 9	—	—	1 2	—	—	—
6 0	1 0	1 3	1 3	—	1 7	—
6 1	—	—	—	1 1	—	—
6 2	—	1 1	1 2	—	1 3	—
6 3	—	1 0	—	—	1 1	—
6 4	1 1	1 2	—	1 5	1 5	1 1
6 5	1 1	—	1 2	1 1	—	—
6 6	1 0	1 4	—	—	1 5	1 0
6 7	—	—	—	—	1 1	—
6 8	—	1 1	1 3	—	1 2	—
6 9	1 1	1 5	—	1 3	1 4	—
7 0	—	—	—	—	1 0	1 1
7 1	—	1 2	1 0	—	1 3	1 1
7 2	1 0	—	—	1 1	—	—
7 3	—	—	1 2	1 0	—	—
7 4	1 1	—	—	—	—	—
7 5	1 2	1 6	1 2	—	2 0	1 0
7 6	—	—	1 3	1 1	1 0	—
7 7	1 1	1 5	—	—	1 8	1 1
7 8	—	—	—	1 0	1 0	—
7 9	1 0	1 2	1 1	—	1 4	—
8 0	—	1 3	—	1 2	1 4	1 0

4. 図面の簡単な説明

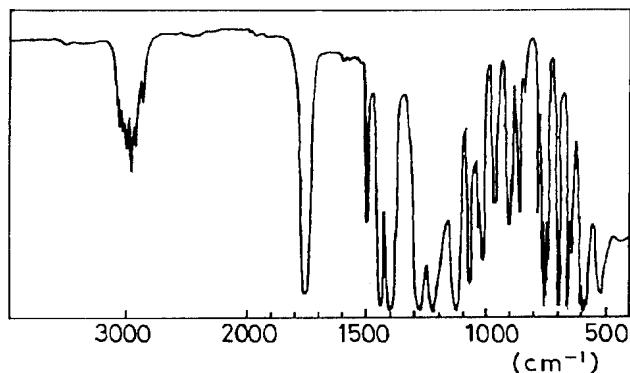
第1図及び第2図は実施例1で、第3図及び第4図は実施例2で得られたスルホンアミド化合物のIR及び¹H-NMRスペクトルをそれぞれ示す。

特許出願人

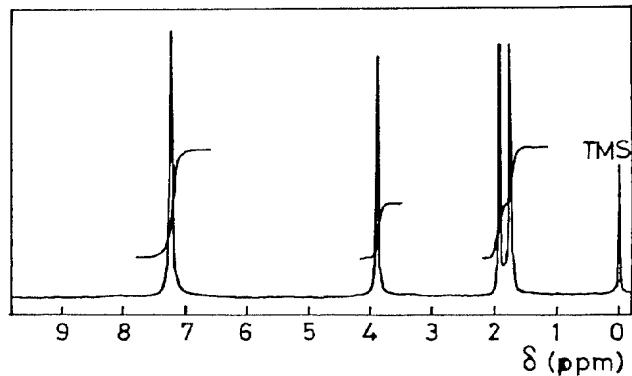
篠山曹達株式会社

(36)

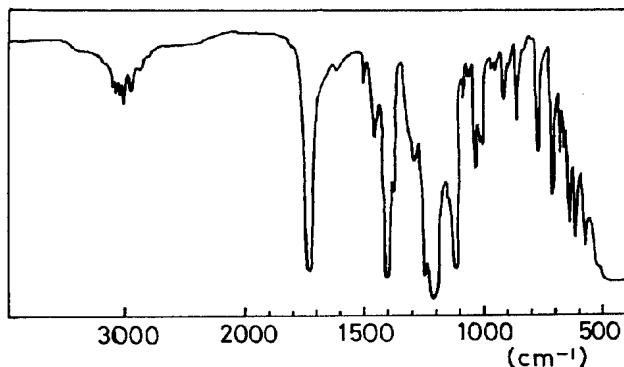
第1図



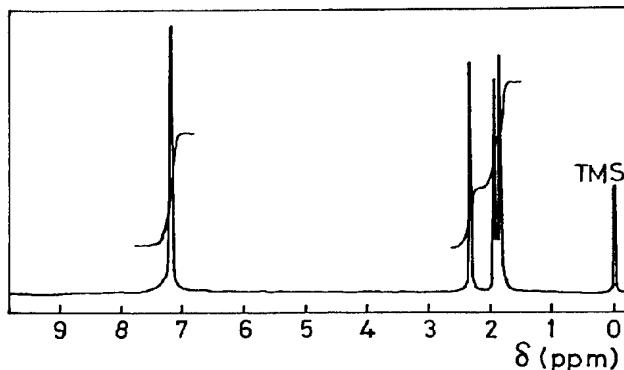
第2図



第3図



第4図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

C 07 D	307/58
	307/64
	307/68
	307/72
	307/81
	333/20
	333/28
	333/32
	333/34
	333/38
	333/42
	333/58
	335/06
	409/12
	521/00

識別記号

	307	厅内整理番号
		7252-4C
		7822-4C
		6529-4C
		7822-4C